

[First Hit](#) [Previous Doc](#) [Next Doc](#) [Go to Doc#](#)

End of Result Set

☐ [Generate Collection](#) [Print](#)

L2: Entry 1 of 1

File: DWPI

Nov 14, 1986

DERWENT-ACC-NO: 1986-342977

DERWENT-WEEK: 198652

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Calcitic clinker and mfr. - is mainly calcium oxide-magnesium oxide also contains iron, aluminium, boron and titanium oxide(s) plus calcium carbonate cover

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

SHIN-NIHON KAGAKU

NIPC

PRIORITY-DATA: 1985JP-0095226 (May 2, 1985)

[Search Selected](#)

[Search ALL](#)

[Clear](#)

PATENT-FAMILY:

| PUB-NO | PUB-DATE | LANGUAGE | PAGES | MAIN-IPC |
|--|-------------------|----------|-------|----------|
| <input type="checkbox"/> JP 61256961 A | November 14, 1986 | | 010 | |
| <input type="checkbox"/> JP 90005707 B | February 5, 1990 | | 000 | |

APPLICATION-DATA:

| PUB-NO | APPL-DATE | APPL-NO | DESCRIPTOR |
|--------------|-------------|----------------|------------|
| JP 61256961A | May 2, 1985 | 1985JP-0095226 | |

INT-CL (IPC): C01F 11/02; C04B 35/02

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 61256961A

BASIC-ABSTRACT:

A calcitic clinker is made of CaO-MgO as the main component. It contains more than 1 wt.% of MgO and not more than 2 wt.% of the sum of Fe₂O₃, Al₂O₃, B₂O₃ and TiO₂, and has higher than 96% relative density and lower than 2% porosity of open pores, and further, it has covering layer of CaCO₃ 0.05 - 4 microns thick on its surface. A part of CaO of calcitic clinker having above-mentioned compsn., relative density and porosity is carbonated by heating at a temp. of 380 - 830deg.C for more than 5 mins. in gaseous atmos. contg more than 15% of CO₂.

ADVANTAGE - calcitic clinker having high resistance to slaking is produced. (10pp)

TITLE-TERMS: CALCITE CLINKER MANUFACTURE MAINLY CALCIUM OXIDE MAGNESIUM OXIDE
CONTAIN IRON ALUMINIUM BORON TITANIUM OXIDE PLUS CALCIUM CARBONATE COVER

DERWENT-CLASS: L02

⑤ Int.Cl.⁴

C 04 B 35/02

識別記号

庁内整理番号

7412-4G

⑬ 公開 昭和61年(1986)11月14日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全10頁)

⑭ 発明の名称 カルシア質クリンカーとその製造方法

⑮ 特 願 昭60-95226

⑯ 出 願 昭60(1985)5月2日

⑰ 発 明 者 八 本 功 いわき市小名浜字渚2の4 新日本化学工業株式会社内

⑱ 発 明 者 福 田 隆 生 いわき市小名浜字渚2の4 新日本化学工業株式会社内

⑲ 出 願 人 新日本化学工業株式会 大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
社

⑳ 代 理 人 弁理士 小松 秀岳 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

カルシア質クリンカーとその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) $\text{CaO}-\text{MgO}$ を主成分として MgO を1重量%より多く含有し、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 TiO_2 の1種または2種以上を合量で2重量%以下の含有量で、相対密度が96%以上で開気孔率が2%以下であり、さらに表面部分の CaO が炭酸化されてできた CaCO_3 層の厚さが $0.05 \sim 4 \mu\text{m}$ であることを特徴とするカルシア質クリンカー。

(2) 表面部分の CaO が炭酸化されてできた CaCO_3 層の厚さが $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ である特許請求の範囲第(1)項記載のカルシア質クリンカー。

(3) $\text{CaO}-\text{MgO}$ を主成分として MgO を1重量%より多く含有し、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 TiO_2 の1種また

は2種以上を合量で2重量%以下の含有量で、相対密度が96%以上で開気孔率が2%以下であるカルシア質クリンカーを、 CO_2 を分圧で15%以上含有するガス中で5分間以上 $380 \sim 830^\circ\text{C}$ に加熱し、 CaO の一部を炭酸化することを特徴とするカルシア質クリンカーの製造方法。

(4) CO_2 を分圧で15%以上含有するガス中で5分間以上 $600 \sim 700^\circ\text{C}$ に加熱する特許請求の範囲第(3)項記載のカルシア質クリンカーの製造方法。

(5) CO_2 を分圧で15%以上含有するガスが、さらに水蒸気を分圧で0.5~10%含有するガスである特許請求の範囲第(3)または(4)項記載のカルシア質クリンカーの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、耐消化性に優れたカルシア質クリンカーとその製造方法に関する。

〔従来の技術〕

近年、製鋼において鋼の高級化、操業の合理化に伴って、連続铸鉄ガス強化、取鋼精錬が行なわれ、高温出鋼等の苛酷な条件下での炉の操業がなされるようになってきた。したがって使用される耐火物も従来に増して熱衝撃、機械的衝撃、化学的安定性に優れたものが要求されるようになってきた。

転炉の内張り材としては、従来より MgO 、 $MgO-Cr_2O_3$ 等の塩基性耐火物が使われている。また、取鋼の内張りも前述のように精錬過程導入により珪酸質、シルコン酸土から塩基性耐火物への切替えが行なわれている。

塩基性耐火物としては、主に MgO 系が使われてきた。それに対して CaO は耐熱衝撃や耐スラグ侵蝕性に優れ、また溶鋼中の Al_2O_3 を除去する作用をもつ点では MgO を上まわり、さらに質量的にも恵まれ安価に入手されるにもかかわらず、水に対する耐消化性の低さゆえに取扱いや貯蔵、レンガの製造に難があり、製鋼炉用耐火物としてはほとんど実用化されてい

Al_2O_3 1.0wt%以下を含み、かつ前記 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 SiO_2 、 Al_2O_3 の含量を0.5~3.0wt%とした方法、などが知られている。

また(b)の方法については、文献Aer. Ceram. Soc. Bull., 49(5), 531(1970)で、 CaO 焼結体を CO_2 雰囲気下で加熱処理し、表面に $CaCO_3$ 層を形成させると、耐消化性が良くなるという報告がなされている。また、焼結法ではないが、溶融法の CaO 耐火粒子を加熱炭酸化して耐消化性を向上させることについても、特開昭56-88825号公報ですでに知られている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかし、(a)のごとく CaO および MgO 以外の酸化物の添加による方法ではカルシア質クリンカーの耐消化性は良くなるものの、低融点化合物を生成し耐火度を損うといった欠点がある。例えば Fe_2O_3 や Al_2O_3 を添加した場合、 $2CaO \cdot Fe_2O_3$ (融点1447℃)、

い。したがって、 CaO 系材料を耐火物として利用するには、その炭酸化防止が大きな課題となっている。

CaO 含量の高い耐火物の消化性を改善する方法としては次のようなものが主に知られている。

(a) 種々の添加材によって CaO の結晶を被覆する。

(b) CaO 粒子表面を炭酸化する。

(c) CaO 粒子表面に油類を塗布する。

この中で特に(a)の方法については様々な試みがなされている。例えば、特開昭54-131612号公報に記載されているように、 CaO または $CaO-MgO$ に Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 、 TiO_2 の1種または2種以上を含量で10%以下含有させて耐消化性を向上させる方法や、特開昭59-35060号公報に記載されているように、焼成状態で CaO または $CaO-MgO$ を主成分とし、 Fe_2O_3 0.4~1.2wt%、 TiO_2 0.1~0.5wt%、 SiO_2 1.5wt%以下、

$2CaO \cdot Al_2O_3$ (融点1380℃)等が生成する。

また(b)の方法は、引用した文献にある試案のように高純度の CaO に対して炭酸化処理が行なわれている。しかし、高純度の CaO を用いた場合、たしかに炭酸化によって耐消化性は向上するが、摩損等の機械的衝撃が起り易く、剥離した部分より急激に水和が始まってしまう。したがって、この方法では十分な耐消化性を得るには炭酸化の割合を大きくし、 $CaCO_3$ 層を厚くしなければならない。しかるに、 CaO の焼結体を得る際に、 $CaCO_3$ を焼成したものは焼結性が悪く、焼結体密度が上がらないことはすでに知られているが、 CaO の耐消化性を向上させるために炭酸化の割合を大きくすると、これを用いて耐火レンガを作る場合、その焼結性が悪くなり、熱間曲げ強度の著しい低下をもたらす。あるいは、炭酸化の割合が大きいと、不焼成レンガの場合には高温で $CaCO_3$ が分解してレンガに大きな空隙を生じる等の欠

点が生じる。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明の目的は、第3成分として他の酸化物を添加することなく本質的にCaO-MgOよりなる耐消化性に優れたカルシア質クリンカーとその製造方法を提供することにある。

本発明者らは、カルシア質クリンカーの性状（組成と物性）、および炭酸化する条件を研究した結果、カルシア質クリンカーの性状を選び適正な炭酸化条件を選ぶことによって上記問題を解決できることを見出した。

前記目的を達するクリンカーは、CaO-MgOを主成分としてMgOを1重量%より多く含有し、Fe₂O₃、Al₂O₃、B₂O₃、TiO₂の1種または2種以上を含量で2重量%以下の含有量で、相対密度が96%以上で開気孔率が2%以下であり、さらに表面部分のCaOが炭酸化されてできたCaCO₃層の厚さが0.05～4μmであることを特徴とするものである。このカルシア質クリンカーの製造方法は、

質クリンカーの見かけ比重の値である。また、開気孔率とは、同委員会が定められた方法に基づいて測定した見かけ気孔率である。

本発明に用いるカルシア質クリンカーの性状は、組成がCaO-MgOを主成分として、MgOを1%より多く含有するものであって、Fe₂O₃、Al₂O₃、B₂O₃、TiO₂の1種または2種以上を合わせた含有量が2重量%以下のものである。また物性として、相対密度が96%以上であり、開気孔率は2%以下とする。このように、CaOと低融点化合物を生成する不純物の量を抑え、相対密度を上げることによって、CaOのもつ熱間曲げ強度等の特性を十分に発揮させることができる。また、MgOを1重量%より多く含有させ、また、開気孔率を2%以下にすることによって、表面にCaCO₃層を薄く形成しても従来の炭酸化する方法に比べて著しく耐消化性を向上させることができる。

カルシア質クリンカー表面にCaCO₃層を

CaO-MgOを主成分としてMgOを1重量%より多く含有し、Fe₂O₃、Al₂O₃、B₂O₃、TiO₂の1種または2種以上を含量で2重量%以下の含有量で、相対密度が96%以上で開気孔率が2%以下であるカルシア質クリンカーを、CO₂を分圧で15%以上含有するガス中で5分以上380～830℃に加熱し、CaOの一部を炭酸化することの特徴とする。また、上記CO₂含有ガスでさらに水蒸気を分圧で0.5～10%含有するガスを用いて炭酸化することもある。ここで、相対密度とは、CaOの理論密度を3.37、MgOの理論密度を3.65（以上化学便覧、丸善）とし、CaOの含有量をa重量%、MgOの含有量をb重量%としたときに、次の式で表わされる値である。

$$BD = \frac{3.37 \times a}{100} + \frac{3.65 \times b}{100} \times 100 (\%)$$

式中でBDは、日本学術振興会第124委員会が定められた方法に基づいて測定したカルシア

形成させるためには、CO₂雰囲気下で加熱処理をすることが必要である。炭酸化に必要な温度範囲は380～830℃であって、特に600～700℃が望ましい。380℃より低い温度、および830℃より高い温度では炭酸化する速度が遅く、十分な厚さのCaCO₃層を得ることが難しい。処理温度については対象とするカルシア質クリンカーの成分すなわち含有するMgOの割合によって適当な幅をもち、その範囲内で希望の耐消化性の得られる条件を選択すれば良い。例えばCaOを90重量%含有するクリンカーでは炭酸化する温度は380℃以上であるが、MgOを30重量%含有するクリンカーの場合は500℃以上の温度で処理することが望ましい。CaCO₃層は、処理時間と温度との兼ね合いで望みの厚さを形成することができる。例えば、CaOが97重量%のクリンカーの場合、500℃で炭酸化処理すると10分間で約0.08μm、60分間で約0.2μm、650℃で処理すると10分間で約0.2μm、60分間で約0.6μmの厚さの

CaCO_3 層を形成させることができる。

また炭酸化処理する際、 CO_2 含有ガス中に水蒸気を存在させると炭酸化の速度が増し、同じ時間炭酸化処理した場合の CaCO_3 層の厚さは存在しない場合の約2倍となる。したがって CO_2 含有ガス中に水蒸気を含有させることによって炭酸化処理時間が短縮でき、処理するための装置を小型化できる利点がある。炭酸化処理用のガス中に含まれる水蒸気は少量で良いが分圧として0.5~10%が必要である。0.5%より少ないと水蒸気の効果はほとんどなく、また10%より多く存在してもそれ以上は効果に変わりがない。

炭酸化処理したカルシア質クリンカーの耐消化性は生成した CaCO_3 層の厚さによって異なるが、0.05~4 μm の厚さが必要である。特に0.1~2 μm であることが望ましい。

CaCO_3 層の厚さが0.05 μm より薄い場合は、

①十分な耐消化性を得ることが難しい。

ーが遊離してレンガ強度が低下する。

といった欠点がある。

CaCO_3 層の厚さは、日立—明石社製走査型電子顕微鏡、型式MSM-4にて確認した。第1図に炭酸化処理前の、第2図に炭酸化処理後の CaO を97重量%、 MgO を1.7重量%含有するクリンカーの電子顕微鏡写真を示す。炭酸化処理したクリンカーは表面を CaCO_3 の多結晶が一様に覆い、亀裂などはなく、生成した CaCO_3 層も緻密なものであることがわかる。この層が CaCO_3 であることは、X線回折によって確認した。また第3図に炭酸化処理後の、 CaO を69.3重量%、 MgO を30.1重量%含有するクリンカーの、表面の電子顕微鏡写真を示す。矢印①は、炭酸化された CaO の部分、矢印②は MgO の部分である。 CaCO_3 層の厚さは、さらに熱分析あるいは化学分析による CO_2 の定量によって求めることができる。第4図に CaO 含量が97重量%のクリンカーを炭酸化処理したときの粒径(半径)と炭酸化率

② CaCO_3 層の強度が低く、クリンカー粒間の摩損、衝撃等により壊れやすい。

といった欠点がある。また、 CaCO_3 層を4 μm より厚くすると、

③炭酸化の速度は CaCO_3 層が厚くなるにつれて遅くなり、4 μm 以上の厚さにするには数時間の処理が必要である。また、4 μm 以上の厚さにしても耐水和性は頭打ちとなり、したがっていたずらに CaCO_3 層を厚くすることは経済的ではない。

④ CaCO_3 層を4 μm 以上の厚さにすると不純物としての CaCO_3 の割合が多くなり、耐火レンガを製造する際に焼結性が低下する。

⑤カルシア質クリンカーを用いて不焼成耐火レンガが、例えばカーボンレンガを製造した場合、高温で使用するとカルシア質クリンカー表面の CaCO_3 が分解して CO_2 が発生する。このとき CaCO_3 層が4 μm より厚いと、

CaCO_3 の分解によってできるクリンカーとカーボンとの間の空隙が大きくなり、クリンカ

との関係を示した。ここで、粒径とはクリンカーの三軸算術平均径(短軸径と長軸径と高さ[厚さ]の算術平均値)を示し、また、炭酸化率とはもとの CaO のうち CaCO_3 に変化した割合を示す。

実際に炭酸化処理カルシア質クリンカーを製造するには、例えばロータリーキルンで焼成後、冷却途中にあるクリンカーをタンクに溜め、タンク中に CO_2 含有ガスを供給し、冷却とともにクリンカー表面の炭酸化を行なうといった方法が考えられる。

[実施例]

次に本発明の実施例および比較例を示す。なお、実施例および比較例での耐消化性試験は、粒径が2.00~4.76 mm のクリンカーを気温25℃、湿度70%の空气中で2週間静置する方法で行ない、その時の重量増加率(重量%)を測定し、耐消化性を評価した。

実施例1および比較例1

Ca(OH)_2 および Mg(OH)_2 を原料

として、カルシア質クリンカーを得た。この一部を用いて、 CO_2 分圧 10% であるガス中で、700℃、60分間炭酸処理を行なった。この炭酸処理した試料および未処理の試料について耐消化性の評価を行なった。第1表に試料の化学組成、相対密度、開気孔率および耐消化性評価結果を示した。また炭酸処理した試料の CaCO_3 層の厚さは、クリンカー破面の電子顕微鏡観察から、試料 No.6 が $0.6\mu\text{m}$ 、試料 No.7 が $0.2\mu\text{m}$ であった。

第1表より本発明のクリンカーが耐消化性の優れていることがわかる。

第1表

| | 試料No. | 化学組成 (重量%) | | | | | | | | 相対密度 (%) | 開気孔率 (%) | 耐消化性重量増加率 (重量%) |
|-------|-------|------------|-------|-------------------------|-------------------------|------------------------|----------------|---------------|-----|----------|----------|-----------------|
| | | CaO | MgO | Fe_2O_3 | Al_2O_3 | B_2O_3 | TiO_2 | CO_2 | その他 | | | |
| 比較例 1 | 1 | 98.70 | 0.50 | 0.05 | 0.10 | 0.10 > | 0.01 > | — | 0.6 | 92.3 | 3.6 | 1.32 |
| | 2 | 99.20 | 0.20 | 0.03 | 0.10 | 0.10 > | 0.01 > | — | 0.5 | 96.5 | 1.2 | 0.88 |
| | 3 | 97.30 | 1.75 | 0.05 | 0.09 | 0.01 > | 0.01 > | — | 0.8 | 96.2 | 1.0 | 0.53 |
| | 4 | 69.32 | 30.06 | 0.04 | 0.08 | 0.12 | 0.01 > | — | 0.4 | 97.1 | 1.7 | 0.09 |
| | 5 | 99.20 | 0.20 | 0.03 | 0.10 | 0.01 > | 0.01 > | 0.08 | 0.5 | 96.3 | 1.1 | 0.03 |
| 実施例 1 | 6 | 97.20 | 1.75 | 0.05 | 0.09 | 0.01 > | 0.01 > | 0.10 | 0.6 | 96.5 | 1.1 | 0.005 |
| | 7 | 69.60 | 30.06 | 0.04 | 0.08 | 0.12 | 0.01 > | 0.03 | 0.4 | 97.0 | 1.5 | 0.001 > |

粒度: 2.00 ~ 4.76 mm

実施例 2

第 1 表に示した試料 No. 3、No. 4 で粒径が 2.00 ~ 4.76mm のクリンカーを CO₂ の分圧が 95% である CO₂ 含有ガス中、700℃ で炭酸処理をした。処理後のクリンカーの相対密度および開気孔率の値は、3 時間処理した場合でも未処理試料に比べて変化はなかった。このときの処理時間と生成した CaCO₃ 層の厚さとの関係を第 5 図に示す。これより処理時間とともに CaCO₃ 層が厚くなること、厚くなるにつれて炭酸化の速度が遅くなること、そして MgO の含有量によって炭酸化の速度が異なることがわかる。

次に、上記の如く炭酸化処理した試料 No. 3、No. 4 のクリンカーの低消化性試験を行なった。このときの生成した CaCO₃ 層の厚さと重量増加率との関係を第 6 図、第 7 図に示す。なお、CaCO₃ 層の厚さが 0 における重量増加率の値は比較例 1 の炭酸化処理をしていない試料 No. 3、試料 No. 4 の値を示す。これより本発

明に、各試料について耐消化性試験を行なった、ただし、ここでは静置期間を 4 週間とした。結果を第 2 表に示す。これより、処理温度としては 600 ~ 700℃ が特に有効であることがわかる。

| 第 2 表 | |
|----------|-------------|
| 処理温度 (℃) | 重量増加率 (重量%) |
| 400 | 0.49 |
| 500 | 0.26 |
| 600 | 0.13 |
| 700 | 0.08 |
| 800 | 0.18 |

実施例 5 および比較例 3

第 1 表に示した試料 No. 3 で粒径が 2.00 ~ 4.76mm のクリンカーを CO₂ 分圧が、2%、15%、50%、95% である CO₂ 含有ガス中、600℃ で 60 分間炭酸化処理し、耐消化性試験を行なった。ここで用いた CO₂ 含有ガスは、CO₂ 分圧 99.95% の市販炭酸ガスと、空気とを混合したガスで、CO₂ 分圧は、オルザッ

明にしたがい、0.05 μm 程度の CaCO₃ 層を形成させることによって、重量増加率が未処理試料の約 10 分の 1 に、0.4 μm では約 100 分の 1 になり、カルシア質クリンカーの耐消化性が大幅に改善されることがわかった。

実施例 3 および比較例 2

第 1 表に示した試料 No. 3 で粒径が 2.00 ~ 4.76mm のクリンカーを CO₂ 分圧が 95% である CO₂ 含有ガス中で、380℃ (以上、実施例 3)、200℃、350℃、870℃ (以上、比較例 2) の各温度にて、60 分間炭酸化処理し、各試料について耐消化性試験を行なった。実施例 3 および比較例 2 の結果をあわせて第 8 図に示す。これより炭酸化処理に有効な温度範囲は 380 ~ 830℃ であることがわかる。

実施例 4

第 1 表に示した試料 No. 3 で粒径が 2.00 ~ 4.76mm のクリンカーを CO₂ 分圧が 95% である CO₂ 含有ガス中で、400℃、500℃、600℃、700℃、800℃ の各温度にて 60 分間炭酸化

ト・ガス分析器を用いて分析した。結果を第 3 表に示す。これより CO₂ 分圧が 15% 以上で、炭酸化処理効果があり、耐消化性の向上がみられる。

| 第 3 表 | | |
|-------|---------------------|-------------|
| | CO ₂ (%) | 重量増加率 (重量%) |
| 比較例 3 | 未処理 | 0.53 |
| | 2 | 0.55 |
| 実施例 5 | 15 | 0.01 |
| | 50 | 0.008 |
| | 95 | 0.003 |

実施例 6 および比較例 4

第 1 表に示した試料 No. 3、No. 4 で粒径が 2.00 ~ 4.76mm のクリンカーを、CO₂ および水蒸気を含むガス中、700℃ で 60 分間炭酸化処理を行なった。処理に用いたガスの CO₂ 分圧、水蒸気分圧と処理後の CaCO₃ 層の厚さの結果を第 4 表に示す。これより CO₂ 含有ガス中に水蒸気が存在することによって CaCO₃ 層は厚くなり、短時間処理で必

要とする厚さのCaCO₃層が得られる。ただし、水蒸気の量は多くなく、効果が大きくなるわけではない。

第4表

| | CO ₂ 分圧 (%) | 水蒸気分圧 (%) | CaCO ₃ 層厚 | |
|----|---------------------------|--------------|----------------------|------|
| | | | No.3 | No.4 |
| 比例 | 97 | 0.0 | 0.58 | 0.22 |
| 較4 | 98 | 0.1 | 0.55 | 0.23 |
| 実 | 93 | 0.9 | 1.10 | 0.44 |
| 施6 | 96 | 1.8 | 0.94 | 0.41 |
| 例 | 85 | 10.0 | 0.88 | 0.50 |
| 比例 | | | | |
| 較4 | 78 | 14.8 | 1.00 | 0.56 |

実施例7および比較例5

第1表に示した試料No.2、No.3、No.4で粒径が2.00～4.76mmのクリンカーを第5表に示す条件で炭酸処理を行なった。そのときのCaCO₃層の厚さもあわせて第5表に示す。これら炭酸処理した試料No.8～No.11を直径9cm、高さ13cmの円筒形のポリ容器に約

第6表

| | 試料No. | 重量増加率(重量%) |
|------|-------|------------|
| 比較例5 | 2 | 0.88 |
| | 3 | 0.53 |
| | 4 | 0.09 |
| | 8 | 0.22 |
| | 9 | 0.09 |
| 実例 | 10 | 0.05 |
| 施7 | 11 | 0.001 |

実施例8および比較例6

第1表に示した試料No.3と同じ化学組成のクリンカーを、次の粒度で配合した。

3.36～2.00mm 50g

2.00～1.00mm 50g

1.00～0.25mm 50g

こうして粒度配合した試料をCO₂の分圧が97%であるCO₂含有ガス中、700℃で炭酸処理した。このとき、処理時間を変えて、CaCO₃層の厚さの異なる、粒度分布の等しい試料を得た。このときの電子顕微鏡観察より

200g入れ、30分間、振とう機を用いて振とうさせた。振とう機の振幅は5cm、振動数が毎分240回である。振とう後の試料について耐消化性試験を行なった。結果を第6表に示す。これよりCaCO₃層が薄いと機械的な衝撃に弱い。しかし、0.1μm程度の厚さであっても、炭酸処理しない試料に比べて重量増加率は10分の1程度であり、実用に耐えうる強度である。また、CaCO₃層が剥離してもMgO含有量の高いクリンカーほど耐消化性に優れている。

第5表

| 炭酸化 処理後 試料No | 炭酸化 処理前 試料No | CO ₂ 分圧 (%) | 処理時 間 (分) | CaCO ₃ 層の厚さ (μm) |
|--------------------|--------------------|------------------------------|-----------------|-----------------------------------|
| 8 | 3 | 95 | 3 | 0.03 |
| 9 | 2 | 96 | 10 | 0.09 |
| 10 | 3 | 96 | 10 | 0.09 |
| 11 | 4 | 94 | 30 | 0.11 |

得られたCaCO₃層の厚さを第7表に示す。これら試料No.12～16各々に対して、粒度が0.25mm以下であるMgO微粉を100g加え、さらにエチルシリケートをバインダーとして加えて混練し、25×125mmの長方形金型に試料を入れて、1ton/cm²で加圧成型した。この成型体を、1700℃で2時間焼成し、できたレンガの1200℃での熱間曲げ強度を第9図に示す装置で測定した。このときのCaCO₃層の厚さとレンガの熱間曲げ強度との関係を第10図に示す。図の縦軸の目盛は試料No.12すなわち炭酸処理しないCaOを用いて作成したレンガの、熱間曲げ強度の値を1.0としたときの相対値で示した。これよりCaCO₃層の厚さが4μmを超えると急激にレンガの強度が低下することがわかる。

第7表

| | 試料No. | CaCO ₃ 層の厚さ (μm) |
|------|-------|--------------------------------|
| 比較例6 | 12 | 0(未処理) |
| 実施例8 | 13 | 0.5 |
| | 14 | 1.7 |
| | 15 | 3.3 |
| 比較例6 | 16 | 4.5 |

〔発明の効果〕

本発明によれば、耐消化性に優れたカルシア質クリンカーが得られる。また、該クリンカーを用いてつくった耐火レンガは熱間曲げ強度の優れたものである。

4. 図面の簡単な説明

第1図および第2図は、炭酸処理前と同処理後のクリンカーの結晶構造を示す電子顕微鏡写真、第3図は炭酸処理後のクリンカーの表面の結晶構造を示す電子顕微鏡写真、第4図はクリンカーの粒径と炭酸化率との関係を示すグラフ、第5図は処理時間とCaCO₃層の厚さとの関

係を示すグラフ、第6図、第7図はCaCO₃層の厚さと重量増加との関係を示すグラフ、第8図は炭酸化処理温度と重量増加率との関係を示すグラフ、第9図は熱間曲げ強度測定装置の説明図、第10図はCaCO₃層の厚さと熱間曲げ強度との関係を示すグラフである。

特許出願人 新日本化学工業株式会社

代理人 弁理士 小 松 秀 岳

代理人 弁理士 旭 宏

図1



図2



図3

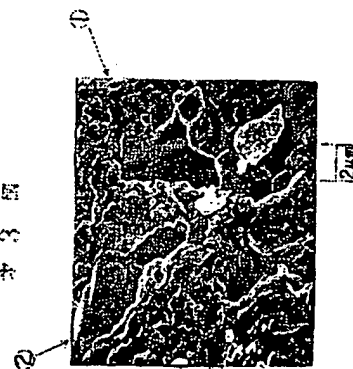


図 5

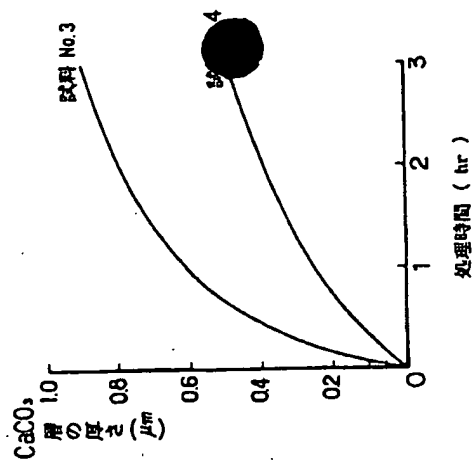


図 7

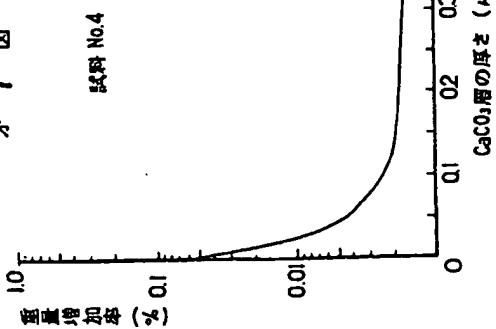


図 4

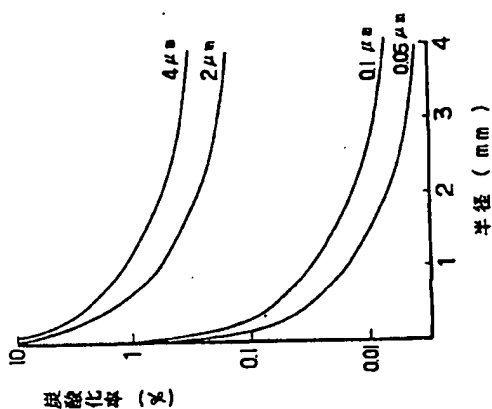


図 6

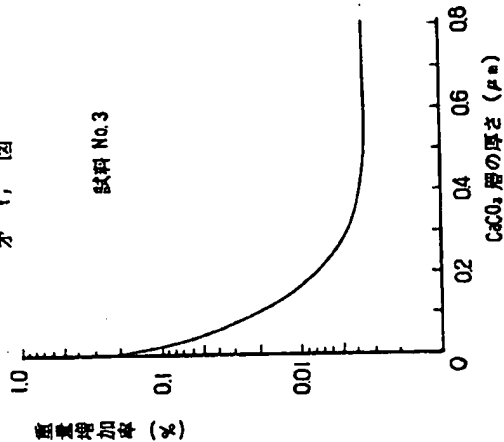


図 8

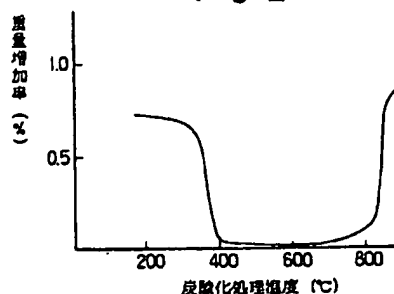


図 10

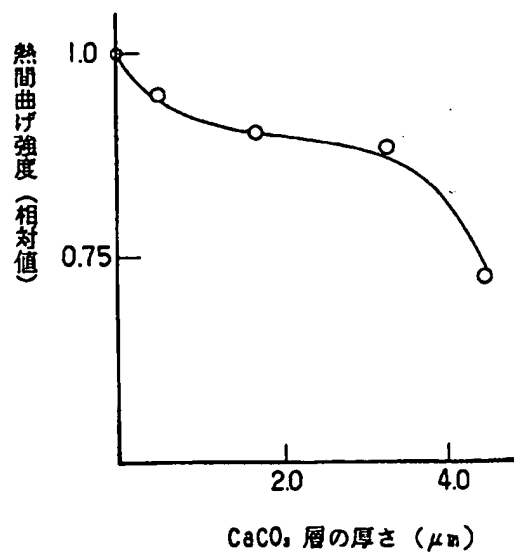
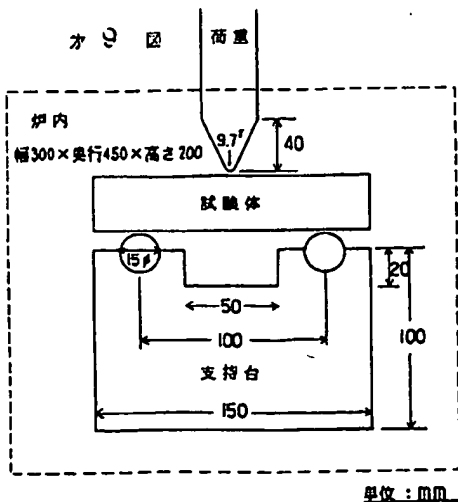


図 9



手続補正書 (自発)

昭和60年6月12日

特許庁長官 志賀 学 殿

1. 事件の表示

特願昭60-95226号

2. 発明の名称

カルシア質クリンカーとその製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 新日本化学工業株式会社



4. 代理人

〒107 (電話586-8854)

住所 東京都港区赤坂4丁目13番5号

赤坂オフィスハイツ

氏名 (7899) 井理士 小松 秀 岳 (特許1名)



5. 補正命令の日付 (自発)

6. 補正の対象

明細書中、発明の詳細な説明の欄

7. 補正の内容

方式
審査



(1) 明細書中、第6頁第7行の「…衝撃が起り易く…」を「衝撃を与えられた場合、炭酸化した部分の剥離が起り易く…」に訂正する。

(2) 同第17頁第4～5行の「炭酸処理」を「炭酸化処理」と補正する。

(3) 同第18頁第9行の「…380℃(以上、実施例3)」を「…380℃、500℃、600℃、700℃、830℃(以上実施例3)」に訂正する。